Brief English Description of Non-English Prior Art German Pat nt No. DE3025764

In a time-of-flight mass spectrometer ions of different masses and energies are emitted by a source 12. The flight path of the ions to a collector 20 is folded by arranging for multiple reflections of the ions by a plurality of ion mirrors R1, R2...RN. The mirrors are such that the ion flight time is independent of the ion energy. Preferably ions of different energies are allowed to bunch.

® BUNDESREPUBLIK ® Offenlegungsschrift

(f) Int. Cl. 3: H 01 J 49/40





PATENTAMT

2 Aktenzeichen:

Anmeldetag:

43 Offenlegungstag:

P 30 25 764.8-33

8. 7.80

28. 1.82

(7) Anmelder:

Wollnik, Hermann, Prof. Dr., 6301 Fernwald, DE

(72) Erfinder:

gleich Anmelder

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

S Laufzeit-Massenspektrometer

DIPL.-PHYS. KARL H. OLBRICHT PATENTANWALT STAATL GEPR. ÜBERSETZER

3025764 BOTO / CFFICE: AM WEINBERG 15 D-3551 NIEDERWEIMAR/HESSEN

TELEFON: (06421) 78627
TELEGRAMME: PATAID MARBURG

02.07.1980

P 319 Ot/Gr

Prof. Dr. Hermann Wollnik, Auf der Platte 30, 6301 Fernwald 2

Laufzeit-Massenspektrometer

<u>Patentansprüche</u>

- Laufzeit-Massenspektrometer mit einer Ionenquelle sowie Ablenk- und Fokussierungseinrichtungen, bei dem ausgehend von einem Startort Ionen verschiedener Massen und Energien im wesentlichen gleichzeitig startend auf eine Flugstrecke gebracht werden, an deren Ende ein Ionenauffänger steht, dadurch geken nzeich hnet, daß die Flugstrecke mittels mehrerer Ionenspiegel (16, R1, R2 usw.) mehrfach geknickt oder abgebogen ist und daß diese derart ausgelegt bzw. gesteuert sind, daß die Ionenflugzeit zwischen Startort (S) und Ionenauffänger (A) von der Ionenenergie unabhängig ist.
- 2. Massenspektrometer nach Anspruch 1, gekennzeich han et durch solche Dimensionierung bzw. Steuerung der Ionenspiegel (16, R1, R2 usw.) und ihrer Potentialverteilung, daß als Ionenstart der Ort (E) fungiert, an dem früher entstandene Ionen niedriger Energie von später gestarteten Ionen gleicher Masse, jedoch höherer Energie, eingeholt werden.

130064/0412

- 3. Massenspektrometer nach Anspruch 1 oder 2, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß die Ionenspiegel (16, R1, R2 usw.) Lochblenden, Rohre o.dgl. aufweisen, die mit verschiedenen elektrostatischen Potentialen beaufschlagbar sind.
- 4. Massenspektrometer nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß diejenigen Lochblenden, Rohre o.dgl., die von reflektierten Ionen nicht mehr oder kaum noch erreicht werden, durch Gitter abgeschlossen sind.
- 5. Massenspektrometer nach einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeich net durch solche Spiegelgeometrie und Spiegelpotentiale, daß zusätzlich zu der Ionenreflexion eine Fokussierung der Ionen vom Startort (S) zum Aufhänger (A) eintritt.
- 6. Massenspektrometer nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichen zeichnet, daß die Flugstrecken zwischen zwei aufeinanderfolgenden Ionenspiegeln jeweils gleichgroß sind oder daß Gruppen von Ionenspiegeln (16, R1, R2 usw.) mit jeweils gleichen Abständen (L) vorhanden sind und daß die Brennweiten der Einzelspiegel gerade halb so groß sind wie die Spiegelabstände (L).
- 7. Massenspektrometer nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die notwendige Brennweite (L/2) durch den Ionenspiegeln (16, R1, R2 usw.) vorgeschaltete Einzellinsen erzielbar ist.
- 8. Massenspektrometer nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, das zum Ein- und Ausschleusen der Ionen, die eine zwei oder mehr Ionenspiegel (16, R1, R2 usw.) enthaltende Strecke mehrfach durchlaufen, eine Steuerung mit zeitlich veränderlichen lektrostatischen od r magnetischen F ldern vorhanden ist.

- 9. Massenspektrometer nach Anspruch 8, dadurch geken n-zeich net, daß zur Ionen-Ein- und -Ausschleusung eine Steuerung mit zusätzlichen, gepulsten, örtlich begrenzten, elektrostatischen oder magnetischen Ablenkfeldern vorhanden ist.
- 10. Massenspektrometer nach Anspruch 8 oder 9, dadurch geken zeichnet, daß die Steuerung der Ionen-Ein- und -Ausschleusung eine Einrichtung zum Anoder Abschalten der Potentiale eines oder mehrerer Ionenspiegel (16, R1, R2 usw.) aufweist und daß der bzw. jeder Spiegel die einfallenden Ionen während der Abschaltzeit hindurchtreten läßt.
- 11. Massenspektrometer nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Steuerung der Ionen-Ein- und -Ausschleusung eine Einrichtung zur kurzzeitigen Änderung des Reflexionswinkels eines oder mehrerer Ionenspiegel (16, R1, R2 usw.) mittels zeitlich veränderlicher Potentiale aufweist.
- 12. Massenspektrometer nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 11, gekennzeichnet durch kugelähnliche Äquipotentialflächen in den Ionenspiegeln (16, R1, R2 usw.)
- 13. Massenspektrometer nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Ionenspiegel (16, R1, R2 usw.) in zwei Ebenen (I, II) einander gegenüberstehend angeordnet sind (Fig. 3 und 4).
- 14. Massenspektrometer nach Anspruch 13, dadurch geken n-zeichnet, daß die Ionenspiegel (16, R1, R2 usw.) jeder Ebene (I, II) in einer dazu quer verlaufenden Ebene linear angeordnet sind (Fig. 3).

- 15. Massenspektrometer nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Ionenspiegel (16, R1, R2) jeder Ebene (I, II) auf Kreislinien angeordnet sind (Fig. 4).
- 16. Massenspektrometer nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen den sich in den beiden Ebenen (I, II) gegenüberstehenden Ionenspiegelanordnungen (16, R1, R2 usw.) wenigstens eine Drückelektrode (22) vorhanden ist (Fig. 4).

DIPL.-PHYS. KARL H. OLBRICHT
PATENTANWALT
STAATL GEPR. UBERSETZER

BOTO / CIFICE: AM WEINBERG 15
D-3551 NIEDERWEIMAR/HESSEN

TELEFON: (06421) 78627 TELEGRAMME: PATAID MARBURG

02.07.1980

P 319 Ot/Gr

Prof. Dr. Hermann Wollnik, Auf der Platte 30, 6301 Fernwald 2

Laufzeit-Massenspektrometer

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Laufzeit-Massenspektrometer nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

In Laufzeit-Massenspektrometern werden Ionen gleicher Energie, aber verschiedener Masse, voneinander dadurch getrennt, daß sie die gleiche Weglänge mit verschiedener Geschwindigkeit durchlaufen und nacheinander an einem Ionen-Auffänger oder einem Ionen-SEV (Sekundär-Elektronen-Vervielfacher) eintreffen. Wichtig ist hierbei, daß alle Ionen zum gleichen Zeitpunkt am Anfang der Laufstrecke gestartet waren.

Eine besondere Anordnung für ein Laufzeit-Massenspektrometer (Fig. 1) wurde in der SU-PS 198 034 vorgeschlagen, vgl. B.A. Mamyrin et al., Zh. Tekh. Fiz. 41 (1971), 1498 = Sov. Phys.-Tech. Phys. 16 (1972), 1177, bei dem die Ionenenergie nicht mehr für alle Ionen gleich sein muß. Die Ionen werden nämlich nach durchlaufener Weglänge (L) von einem elektrostatischen Spiegel um fast 180° umgelenkt, so daß sie

die Laufstrecke zurückfliegen müssen, bevor sie in einem direkt neben der Ionenquelle befindlichen Ionen-SEV registriert werden können. Wesentlich ist dabei, daß Ionen etwas höherer Energie tiefer in den aus Gitterplatten gebildeten Ionenspiegel eindringen; sie müssen deshalb insgesamt einen längeren Weg zurücklegen als Ionen etwas niedrigerer Energie. Durch geeignete Potentialverteilung im Ionenspiegel konnte man – allerdings unter Inkaufnahme beträchtlicher Ionenstromverluste – erreichen, daß die Laufzeit der Ionen von der Quelle bis zum SEV nur von der Ionen masse, nicht jedoch von der Ionenenergie abhängt.

Da die Massenauflösung in einem Laufzeit-Massenspektrometer proportional zur Länge der Flugstrecke ist, möchte man diese groß machen. Selbst bei Verwendung eines Ionenspiegels nach Mamyrin, d.h. bei doppelter Ausnutzung der Baulänge, ergeben sich jedoch recht ausgedehnte Systeme, bei denen zudem die Durchmesser der Ionenauffänger und Ionenspiegel groß sein müssen. Zwar kann man durch Einführung von fokussierenden Elementen, wie elektrostatischen Einzellinsen, wenigstens den Ionenauffänger verkleinern, aber der Durchmesser des Ionenspiegels bleibt auch dann weiterhin groß.

Aufgabe der Erfindung ist es, unter Überwindung der Nachteile des Standes der Technik ein Laufzeit-Massenspektrometer der vorbeschriebenen Art weiter zu verbessern, die Ionenstromverluste herabzusetzen und bei vereinfachtem, raumsparendem Aufbau ein erhöhtes Auflösungsvermögen zu erzielen.

Die erfindungsgemäße Lösung dieser Aufgabe ist in den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruchs 1 angegeben. Wesentlich ist für das Laufzeit-Massenspektrometer nach der Erfindung der mehrfach gefaltete Strahlengang; diese wiederholte Abbiegung oder Abknickung der Flugstrecke bedeutet im Ergebnis die Hintereinanderschaltung mehrerer (einfacher) Laufzeit-Massenspektrometer mit Ionenspiegeln. Mit verhältnismäßig geringem apparativem Aufwand wird die Ionenflugstrecke verlängert und so die Auflösung des Gesamtsystems bei gleicher

Ionenpulslänge verbessert. Durch den Einsatz einer Anzahl N solcher Ionenspiegel (mit 100% Reflexion) läßt sich die Baulänge nicht nur zweimal, sondern (N + 1)mal ausnutzen. Die Anzahl N der Ionenspiegel kann dabei entweder geradzahlig oder ungradzahlig sein.

In einem Laufzeit-Massenspektrometer steigt einerseits die Massenauflösung, wenn die Ionenpulslänge abnimmt. Andererseits sinkt die Ionenintensität mit abnehmender Ionenpulslänge. Eine hohe Massenauflösung läßt sich mit hoher Intensität erfindungsgemäß dadurch vereinigen, daß man - statt in einem Laufzeit-Massenspektrometer nach Mamyrin et al. eine direkt vorgeschaltete, gepulste Ionenquelle zu benutzen nach Anspruch 2 zwischen Ionenquelle und Beginn der Laufstrecke (Länge L) eine weitere Flugstrecke der Länge D vorsieht (Fig. 2). Zu Beginn eines Ionenpulses kann die Quelle daher Ionen niedriger Energie emittieren, dann jedoch Ionen zunehmend höherer Energie und somit steigender Geschwindigkeit. Bei passender Bemessung bzw. Steuerung haben die schnelleren Ionen die langsameren, früher gestarteten jeweils am Punkt E eingeholt. Dort entsteht daher ohne Ionenstromverlust ein wesentlich kürzerer Ionenpuls, dessen Energiebreite jedoch zugenommen hat. In der Technik der Teilchenbeschleuniger bezeichnet man diesen Vorgang als Ionen-Bunching.

Die Pulslänge am Einholpunkt E ist D. AU, wobei AU diejenige unvermeidbare Energiebreite ist, mit der Ionen zu einem bestimmten Zeitpunkt die Quelle verlassen haben. Um die Pulslänge am Einholpunkt E so kurz wie möglich zu machen, wird man D so klein wie möglich wählen; in gewissen Fällen, z.B. wenn die Ionenerzeugung auf einen kurzen Moment beschränkt ist, kann man ganz auf diese Einholeffekte verzichten, man wählt also in diesen Fällen D = O.

In einem Laufzeit-Massenspektrometer der in Fig. 1 und 2 angegebenen Art wächst der Ionenbündeldurchmesser mit der

Ionenflugstrecke. Um dem entgegenzuwirken, kann man in den Strahlengang eine fokussierende Linse einbringen, die den Strahldurchmesser am Orte des Ionenauffängers reduziert.

Sehr vorteilhaft wird erfindungsgemäß als fokussierendes Element der Ionenspiegel selbst ausgenutzt. Er ist dazu nicht, wie herkömmlich, aus parallelen Metallnetzen aufgebaut, die jeweils eine bestimmte Potentialfläche darstellen; vielmehr weist er laut Anspruch 3 eine Reihe von Lochblenden, Rohren o.dg. auf, die sich auf verschiedenen Potentialen befinden. Ähnlich einer in Transmission betriebenen Möllenstedt-Filterlinse liefert ein solcher in Reflexion betriebener Ionenspiegel Fokussierungseffekte, wie man in numerischer Rechnung zeigen kann. Darüber hinaus entfallen bei Ionenspiegeln aus fokussierenden Lochblenden Verluste des Ionenstrahles, die beim Durchgang des Ionenbündels durch konventionelle Netze unvermeidlich sind.

Ausgestaltungen der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche 4 bis 16. Dabei ist die Geometrie besonders vorteilhafter Anordnungen in den Ansprüche 5 bis 7 und 12 bis 16 angegeben. Günstige Steuerungen und deren Elemente sind Gegenstand der Ansprüche 4 und 8 bis 11.

Weitere Einzelheiten, Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der folgenden Beschreibung von Ausführungsbeispielen anhand der Zeichnung. Darin zeigen:

- Fig. 1 eine schematische Ansicht eines Laufzeit-Massenspektrometers gemäß dem eingangs zitierten Stand der Technik,
- Fig. 2 in einer ähnlichen Darstellung einen Teil eines erfindungsgemäßen Laufzeit-Massenspektrometers,
- Fig. 3 eine schematisierte Schrägansicht eines erfindungsgemäßen Laufzeit-Massenspektrometers in ebener Linearanordnung,
- Fig. 4 eine Schrägansicht eines erfindungsgemäßen Laufzeit-Massenspektrometers in Kreiszylinderanordnung,
- Fig. 5 das Prinzip eines erfindungsgemäßen Laufzeit-Massenspektrometers mit schaltbaren Ionenspiegeln und

Fig. 6 das Prinzip eines erfindungsgemäßen Laufzeit-Massenspektrometers mit elektrostatisch kippbaren Ionenspiegeln.

Die in Fig. 1 gezeigte Anordnung entspricht der eingangs erwähnten Literaturstelle (Mamyrin et al.). Das insgesamt mit 10 bezeichnete Laufzeit-Massenspektrometer hat, wie schematisch angedeutet, eine Ionenquelle 12 sowie eine Lenkeinrichtung 14 für das Ionenbündel, das an einem Ionenspiegel 16 mit Gitterplatten 18 abgebogen und zu einem Ionenauffänger (SEV) 20 geleitet wird.

Teile eines erfindungsgemäßen Laufzeit-Massenspektrometers ähneln rein äußerlich dieser Anordnung, wie Fig. 2 erkennen läßt. Gleichartige Elemente sind dabei mit denselben Bezugszahlen gekennzeichnet. Das Massenspektrometer 10 besitzt wiederum eine Ionenquelle 12 mit einer Lenkeinrichtung 14 für ein Ionenbündel, das am Ionenspiegel 16 zu einem Auffänger 20 hin umgelenkt wird. Maßgeblich ist jedoch eine solche Bemessung und Steuerung, daß an einem hinter der Ionenquelle 12 liegenden ersten Einholpunkt E1 später gestartete Ionen von höherer Energie andere, früher auf die Bahn gebrachte Ionen gleicher Masse, jedoch niedrigerer Energie, eingeholt haben. Der aus (nicht dargestellten) Lochblenden, Rohren o.dgl. aufgebaute Ionenspiegel 16 hat zusätzlich fokussierende Wirkung, so daß an einem zweiten Einholpunkt E2 am Ionenauffänger 20 "gebunchte" Ionen eintreffen. Diese Anordnung gewährleistet dank der Vorschaltstrecke D (zwischen der Ionenquelle 14 und dem ersten Einholpunkt E1), daß die Gesamtflugzeit auf der anschließenden Strecke L nur von der Ionenmasse, nicht jedoch von der Ionenenergie abhängt, so daß am Auffänger minimal kurze Ionenimpulse entstehen. Durch Steuerung der Potentialverteilungen in einer Hintereinanderschaltung von N Ionenspiegeln 16 bzw. R1, R2 usw. wird erfindungsgemäß eine jeweils verschieden große Eindringtiefe der Ionen in die Spiegel bewirkt. Nach einem jeden Spiegel

R1, R2 usw. wird auf diese Art solch ein Einholpunkt E2, E3 usw. geschaffen. Es läßt sich sogar erreichen, daß der erste Einholpunkt nach demjenigen, der sich um die Strecke D hinter der Ionenquelle 14 befindet, erst am Ionenauffänger 20 liegt.

Bei Hintereinanderschaltungen von N Ionenspiegeln ist es zweckmäßig und erfindungsgemäß vorgesehen, (nicht dargestellte)
Fokussierungselemente oder fokussierende Ionenspiegel zu
benutzen. Man kommt mit kleinstmöglichen Spiegel- bzw. Linsendurchmessern aus, wenn die Brennweiten der Spiegel R1, R2 usw.
bzw. der Linsen alle gleich L/2 sind, wobei L den Abstand zwischen
zwei sich gegenüberstehenden Spieseln bezeichnet. Mittels einer
Extraktionsoptik der Ionenquelle 14 bzw. einer Hilfslinse kann
bewirkt werden, daß am Ort der Strahlenumkehr im ersten Spiegel
R2 der Ebene II (Fig. 4 und 5) ein Bild der Ionenquelle 14entsteht, am Ort der Strahlenumkehr im ersten Spiegel R1 der
Ebene I hingegen eine Pupille, ähnlich wie man dies bei Ringbeschleunigern zwecks guter Strahlenanpassung in der Mitte der
Fokussierungselemente fordert.

Die Erfindung sieht vor, daß die den Strahlengang faltenden Ionenspiegel R1, R2 usw. nebeneinander auf einer Geraden bzw. entlang einer Ebene (Fig. 3) oder auf einem Kreis bzw. entlang eines Zylinders (Fig. 4) angeordnet sein können. Allgemein muß jeder i. Spiegel hierbei so gekippt bzw. kippbar sein, was unter elektronischer Steuerung elektrostatisch oder (elektro-) magnetisch vor sich gehen kann, daß das Ionenbündel auf die Mitte des folgenden (i+1). Spiegels gelenkt wird. Im Falle von Fig. 3 heißt das, daß die Spiegel in den beiden Ebenen I und II jeweils linear und parallel so angeordnet sind, daß das Ionenbündel in einer Querebene hin und her reflektiert wird, bis es am letzten Ionenspiegel (R7) austritt und in einen dahinter angeordneten Ionenauffänger gelangt. Im Ausführungsbeispiel der Fig. 4 sind die einzelnen Ionenspiegel R1, R2 usw. in jeder der beiden Ebenen I, II jeweils auf einer Kreislinie angeordnet, so daß die entsprechende Hüllfläche ein Zylinder oder auch ein Kegelmantel sein kann. Eine im wesentlichen parallele Anordnung sämtlicher Ionenspiegel

ist auch in diesem Falle möglich, indem man eine Drückelektrode 22 zwischenschaltet, welche das Ionenbündel bei jedem Durchgang etwas in Richtung auf die Mitte der Gesamtanordnung ablenkt.

Man erkennt, daß die Anordnungen nach Fig. 3 und 4 die Baulänge, welche im wesentlichen L entspricht, unter Zuhilfenahme von N-Ionenspiegeln (N+1)mal als Ionenlaufstrecke ausnutzen. Die Erfindung sieht jedoch auch die Möglichkeit vor, den Ionenstrahl Nmal zwischen zwei Ionenspiegeln R1, R2 pendeln zu lassen (Fig. 5). Hierbei sind jedoch Vorkehrungen zu treffen, das Ionenpaket in diese Strecke (%L) zwischen den beiden Spiegeln R1, R2 einzuschleusen sowie es letztlich wieder auszuschleusen.

In einem System nach Fig. 5 können die Ionenspiegelpotentiale durch geeignete Steuerung gepulst werden, statt kontinuierlich anzuliegen. Z.B. kann die Ionenwolke den Spiegel R1 zuerst als geerdet, d.h. für sich nicht existent, vorfinden, während Spiegel R2 die Ionen reflektiert. Die vom Spiegel R2 rücklaufende Ionenwolke wird sodann von dem inzwischen eingeschalteten Spiegel R1 zurückgeworfen. Nach Nmaligem Durchlaufen der Strecke zwischen den Spiegeln R1 und R2 sorgt die elektronische Steuerung dafür, daß die Ionen beim (N+1). Anflug auf den Spiegel R2 diesen geerdet vorfinden, d.h. als für sie nicht existent. Daher können sie austreten und den Ionen-SEV 20 erreichen.

Im System nach Fig. 6 werden elektronisch kurzzeitig kippbare Spiegel R1, R2 usw. eingesetzt, in denen die Potentialverteilung kurzfristig so gesteuert wird, daß das Ionenbündel unter einem anderen Winkel reflektiert wird als zuvor; im ersten Auffänger (Ionen-SEV) A1 kann man ein mäßig hoch aufgelöstes Laufzeit-Massenspektrum registrieren. Kippt nun der Spiegel R1 kurzzeitig, so gelangt das Ionenbündel zum Spiegel R2. Dieser steht während des Durchlaufs der Ionenwolke so gekippt, daß er den Ionenstrahl auf den Spiegel R3 lenkt; anschließend klappt der Spiegel R2 zurück und die Ionenwolke wird Nmal zwischen den Spiegeln R2 und R3 hin und her reflektiert, bis durch kurzes Schwenken des Spiegels R3 das Ionenbündel auf den zweiten Auffänger A2 gelenkt wird. Dort wird daher ein kleiner Bereich von Ionenmassen, die aus dem im ersten Auffänger A1 registrierten Massenspektrum ausgeblendet worden waren, mit hoher Massenauflösung registriert.

Derartige Strahlkippungen können erfindungsgemäß auch von (nicht gezeigten) zusätzlichen, z.B. elektrostatischen oder magnetischen Kippelementen durchgeführt werden.

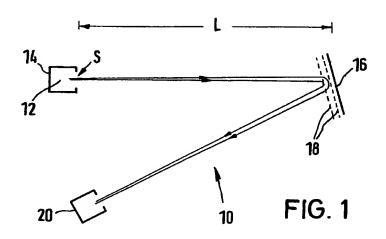
Sämtliche aus den Ansprüchen, der Beschreibung und der Zeichnung hervorgehenden Merkmale und Vorteile der Erfindung, einschließlich konstruktiver Einzelheiten, räumlicher Anordnungen und Verfahrensschritten, können sowohl für sich als auch in den verschiedensten Kombinationen erfindungswesentlich sein.

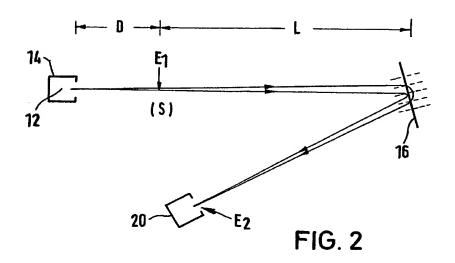
NACHGEREICHT

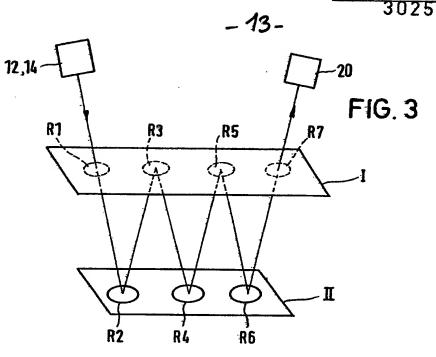
Numm r: Int. Cl.³: Anm Idetag: Offent gungstag: 3025764 H 01 J 49/40 8. Juli 1980 28. Januar 1982

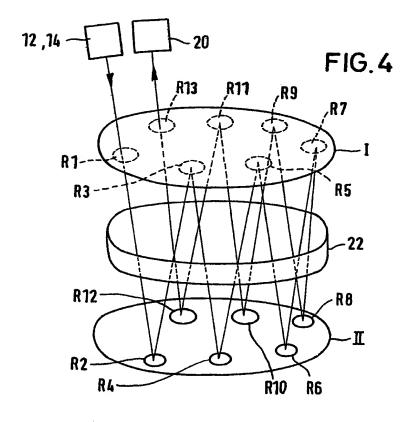
- 15-

3025764









130064/0412

